

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

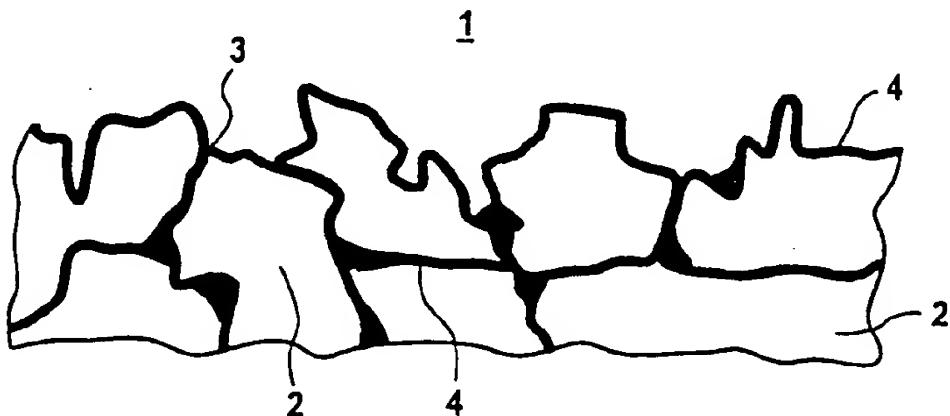
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/56872
B01J 23/00		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1999 (11.11.99)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/DE99/01280	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	30. April 1999 (30.04.99)	
(30) Prioritätsdaten:		Veröffentlicht
198 20 251.2	6. Mai 1998 (06.05.98)	Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
DE		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WITZEL, Frank [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Strasse 16, D-96215 Lichtenfels (DE). PAJONK, Günther [DE/DE]; Hellerwiese 7, D-96199 Zapfendorf (DE). FABER, Michael [DE/DE]; Jean-Paul-Allee 37, D-96465 Neustadt (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter:	SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).	

(54) Title: OXIDATION CATALYST AND METHOD FOR CATALYTIC OXIDATION

(54) Bezeichnung: OXIDATIONSKATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OXIDATION



(57) Abstract

The invention relates to an oxidation catalyst (1) having a supporting material (2) with TiO_2 , preferably also with WO_3 , on which a catalytically active component (4) is applied. The substrate (2) can also comprise a base material (6) made of cordierite on which an active layer (11) is applied, said layer consisting of a mixture of TiO_2 and a noble metal, preferably platinum.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen Oxidationskatalysator (1), der einen Träger (2) mit TiO_2 , vorzugsweise zusätzlich mit WO_3 , aufweist, auf den eine katalytisch aktive Komponente (4) aufgebracht ist. Der Träger (2) kann auch ein Grundmaterial (6) aus Cordierit umfassen, auf das eine Aktivschicht (11) aufgebracht ist, die aus einem Gemisch von TiO_2 mit einem Edelmetall, bevorzugt Platin, besteht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Oesterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Boenien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasiliens	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Oxidationskatalysator und Verfahren zur katalytischen Oxidation

5

Die Erfindung betrifft einen Oxidationskatalysator mit einem Träger, auf den eine katalytisch aktive Komponente oder eine Aktivschicht aufgebracht ist. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid

10 und/oder Ammoniak und/oder Kohlenwasserstoffen.

Die US 4,085,193 beschreibt ein Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden in Abgasen. Es wird eine katalytisch aktive Verbindung vorgeschlagen, welche aus Titanoxid und mindestens

15 einem weiteren Übergangsmetallocid besteht.

Aus der DE 195 34 497 A1, der EP 0 665 047 A1, der US 5,145,825 und der JP 59-115745 A sind Katalysatoren, die zur Oxidation eingesetzt werden können, bekannt, die auf einem Titandioxid enthaltenden Träger ein elementar vorliegendes Edelmetall, insbesondere Platin, aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist die Angabe eines kostengünstigen und dauerhaft stabilen Oxidationskatalysators. Weitere Aufgabe der Erfindung ist die Angabe eines Verfahrens zur katalytischen Oxidation, welches einen kostengünstigen und langzeitbeständigen Katalysatorbetrieb ermöglicht.

Erfindungsgemäß wird die auf einen Oxidationskatalysator gerichtete Aufgabe für einen Oxidationskatalysator mit einem Träger, auf den die katalytisch aktive Komponente, vorzugsweise als eine Schicht oder als eine Imprägnierung des Trägers, aufgebracht ist, wobei der Träger Titandioxid und vorzugsweise zusätzlich Wolframtrioxid und die katalytisch aktive Komponente elementar vorliegendes Platin aufweist, dadurch gelöst, daß neben dem Platin wenigstens eine der folgenden Verbindungen vorliegt: CeO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, CaO, Pd.

Eine Imprägnierung des Trägers durch die Komponente bedeutet, daß das Platin unterschiedlich weit und stark in den Träger eindringt.

- 5 Ein solcher Oxidationskatalysator eignet sich prinzipiell zur Oxidation von Kohlenmonoxid und/oder Ammoniak und/oder Kohlenwasserstoffen und damit insbesondere zur Beseitigung derartiger Schadstoffe in einem Abgas einer Verbrennungsanlage.
- 10 Der Katalysator weist eine besonders hohe Schwefelresistenz auf.

Vorzugsweise ist der Träger bis auf Verunreinigungen vollständig aus TiO_2 oder vollständig aus TiO_2 und WO_3 ausgeführt.

- 15 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung ist der Träger aus Cordierit als einem Grundmaterial und aus TiO_2 oder aus TiO_2 und WO_3 als eine auf dem Grundmaterial angeordnete Schicht aufgebaut, auf welche wiederum die katalytisch aktive Komponente aufgebracht ist. Bei einem solchen Träger wird das besonders kostengünstige Cordierit als Grundmaterial beibehalten. Eine Titandioxid-Schicht, der vorzugsweise WO_3 beigemischt ist, wird auf das Cordierit aufgebracht. Diese Schicht wird dann mit der katalytisch aktiven Komponente beschichtet oder imprägniert. Die katalytisch aktive Komponente kann dabei bis in das Cordierit vordringen.
- 20
- 25

- 30 Erfnungsgemäß wird die auf Angabe eines Oxidationskatalysators gerichtete Aufgabe ebenfalls gelöst durch einen Oxidationskatalysator mit einem Träger aus Cordierit, auf dem eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht ist, wobei die katalytisch aktive Schicht ein Gemisch aus einerseits TiO_2 und andererseits Edelmetall aufweist. Dem TiO_2 ist vorzugsweise WO_3 beigemischt.

- 35 Ein solcher Oxidationskatalysator zeichnet sich durch einen besonders einfachen Aufbau aus. Es wird ein kostengünstiger

Träger aus Cordierit verwendet. Der mangelnden Schwefelresistenz des Cordierits wird dadurch begegnet, daß die auf das Cordierit aufgebrachte katalytisch aktive Schicht TiO_2 aufweist. Wie oben ausgeführt, zeigt dieses Material eine besonders gute Schwefelresistenz. Die katalytische Wirkung wird durch die Mischung mit einem Edelmetall erreicht.

Bevorzugt ist die katalytisch aktive Schicht auf den Träger so aufgebracht, daß ihre Masse pro Katalysatorvolumen kleiner als 200 g/l ist.

Bevorzugt sind das Titandioxid und das Wolframtrioxid durch gemeinsames Ausfällen gebildet. Weiter bevorzugt ist das Edelmetall Platin.

Bevorzugtermaßen ist in der katalytisch aktiven Schicht neben dem Platin wenigstens eine der folgenden Verbindungen vorhanden:
 CeO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , CaO , Pd .

Dadurch läßt sich die Selektivität der Oxidation zugunsten einer niedrigeren Umwandlung von Schwefeldioxid nach Schwefeltrioxid verbessern.

Die auf ein Verfahren gerichtete Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid und/oder Ammoniak und/oder Kohlenwasserstoffen in einem Abgasstrom einer Verbrennungsanlage, insbesondere bei einem Dieselmotor, wobei der Abgasstrom über die katalytisch aktive Schicht geleitet wird. Die Vorteile eines solchen Verfahrens ergeben sich entsprechend den obigen Ausführungen in den Vorteilen des Oxidationskatalysators.

Die Erfindung wird anhand einer Zeichnung schematisch und nicht maßstäblich beispielhaft näher erläutert. Es zeigen:

FIG 1 einen Querschnitt der Oberfläche eines Oxidationskatalysators mit einem Träger aus Titandioxid und Wolframtrioxid,

5 FIG 2 einen Querschnitt der Oberfläche eines Oxidationskatalysators mit einem Träger aus Cordierit und Titandioxid und Wolframtrioxid, und

10 FIG 3 einen Querschnitt der Oberfläche eines Oxidationskatalysators mit einem Träger aus Cordierit.

Gleiche Bezugszeichen haben in den Figuren die gleiche Bedeutung.

15 Figur 1 zeigt einen Querschnitt der Oberfläche eines Oxidationskatalysators 1. Der Oxidationskatalysator 1 weist einen Träger 2 auf. Dieser Träger 2 ist aus gemeinsam ausgefälltitem Titandioxid und Wolframtrioxid gebildet. Der Träger 2 weist eine stark verkrümmte, zerklüftete Oberfläche 3 auf und hat 20 eine körnige Struktur. Auf die Oberfläche 3 ist eine katalytisch aktive Komponente 4 aus Platin und einer der genannten Verbindungen aufgebracht. Dabei gibt es keine scharfe Grenze zwischen dem Trägermaterial 2 und der Komponente 4. Vielmehr wird auch von einer Edelmetallimprägnierung gesprochen. Das 25 heißt, daß die Komponente 4 unterschiedlich weit und stark in den Träger 2 eindringt. Dabei füllt das Edelmetall 4 Poren und Hohlräume zwischen den Korngrenzen des Trägers 2. Durch die stark verkrümmte oder zerklüftete Oberfläche 3 des Trägers 2 ergibt sich eine große, katalytisch aktive Oberfläche 30 der katalytisch aktiven Komponente 4. Der Träger 2 ist aus Titandioxid und Wolframtrioxid gebildet. Durch die hohe Schwefelresistenz ist der Oxidationskatalysator 1 über eine lange Zeitdauer nahezu unbeeinträchtigt katalytisch aktiv.

35 Figur 2 zeigt einen Querschnitt des Oxidationskatalysators 1, bei dem der Träger 2 aus einem Grundmaterial 6 aus Cordierit und einer Schicht 10 aus Titandioxid und Wolframtrioxid auf-

gebaut ist, welche auf die Oberfläche des Grundmaterials 6 aufgebracht ist. Auf die Schicht 10 ist eine katalytisch aktive Komponente 4 aus Platin und eine der angegebenen weiteren Komponenten aufgebracht. Das Cordierit ist porös und weist Hohlräume 7 auf. Die Oberfläche 8 des Cordierit-Grundmaterials 6 ist aber vergleichsweise glatt. Wie oben erläutert, weist dieses Material, die Schicht 10, eine stark zerklüftete Oberfläche 3 auf. Für die katalytisch aktive Komponente 4 ergibt sich somit wiederum eine große, katalytisch aktive Oberfläche. Durch die Wahl von Cordierit als Grundmaterial 6 ergibt sich eine besonders kostengünstige Ausführung. Die katalytisch aktive Komponente 4 dringt auch bis in den Träger 2 ein. Dies führt zu einer niedrigen SO₂-Oxidation.

15

In Figur 3 ist ein Querschnitt des Oxidationskatalysators 1 gezeigt, der einen Träger 2 aus Cordierit aufweist. Auf das Cordierit ist eine Aktivschicht 11, bestehend aus einem Gemisch einerseits aus Titandioxid (TiO₂) und Wolframtrioxid (WO₃) und andererseits aus Platin aufgebracht. Durch die Mischung des Platins mit dem TiO₂ und dem WO₃ in der Aktivschicht 11 dringt kaum Platin in den Träger 2 ein. Damit ergibt sich eine geringe SO₂-Oxidation.

Patentansprüche

1. Oxidationskatalysator (1) mit einem Träger (2), auf den eine katalytisch aktive Komponente (4) aufgebracht ist, wobei
5 der Träger (2) TiO_2 und die katalytisch aktive Komponente (4) elementar vorliegendes Platin aufweist,
dadurch gekennzeichnet, daß neben dem Platin wenigstens eine der folgenden Verbindungen vorliegt:
 CeO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , CaO , Pd .
- 10 2. Oxidationskatalysator (1) nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (2) überwiegend aus TiO_2 ausgeführt ist.
- 15 3. Oxidationskatalysator (1) nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (2) Cordierit als ein Grundmaterial (6) und TiO_2 als eine auf dem Grundmaterial (6) angeordnete Schicht (10) umfaßt, auf die die katalytisch aktive Komponente (4) aufgebracht ist.
- 20 4. Oxidationskatalysator (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem TiO_2 WO_3 beigemischt ist.
- 25 5. Oxidationskatalysator (1) mit einem Träger (2) aus Cordierit, auf den eine katalytisch aktive Aktivschicht(11) aufgebracht ist,
dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivschicht (11) ein Gemisch aus einerseits TiO_2 und andererseits
30 Edelmetall aufweist.
- 35 6. Oxidationskatalysator (1) nach Anspruch 5 mit einem umschlossenen Katalysatorvolumen,
dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivschicht (11) so aufgebracht ist, daß ihre Masse pro Katalysatorvolumen kleiner als 200 g pro Liter ist.

7. Oxidationskatalysator (1) nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet, daß dem TiO_2
 WO_3 beigemischt ist.
- 5 8. Oxidationskatalysator (1) nach Anspruch 4 oder 7,
dadurch gekennzeichnet, daß das WO_3 ,
dem TiO_2 durch gemeinsames Ausfällen beigemischt ist.
9. Oxidationskatalysator (1) nach einem der Ansprüche 5 bis
10 8, dadurch gekennzeichnet, daß das
Edelmetall Platin ist.
10. Oxidationskatalysator (1) nach einem der Ansprüche 5 bis
9,
- 15 dadurch gekennzeichnet, daß neben dem
Platin wenigstens eine der folgenden Verbindungen vorliegt:
 CeO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , CaO , Pd .
11. Verfahren zur katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid
20 und/oder Ammoniak und/oder Kohlenwasserstoffen in einem Ab-
gasstrom einer Verbrennungsanlage, insbesondere eines Dieselmotors,
bei dem der Abgasstrom über die katalytisch aktive
Komponente 4 oder über die Aktivschicht 11 eines Oxidations-
katalysators (1) entsprechend einem der Ansprüche 1 bis 10
25 geleitet wird.

1/2

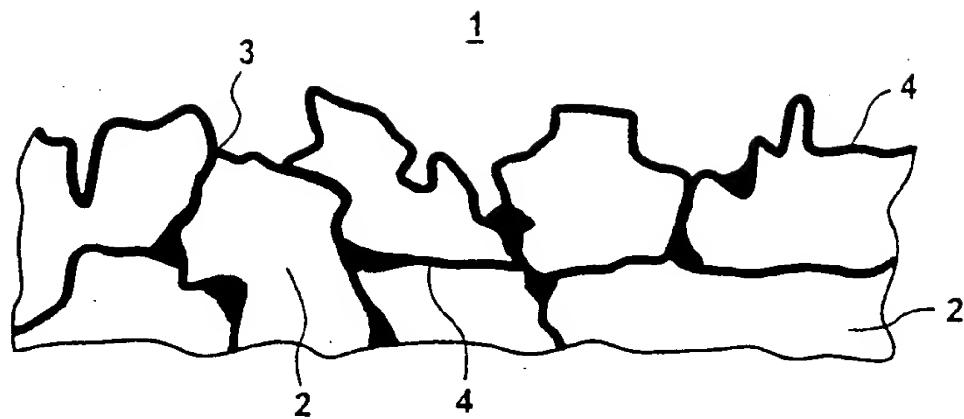


FIG 1

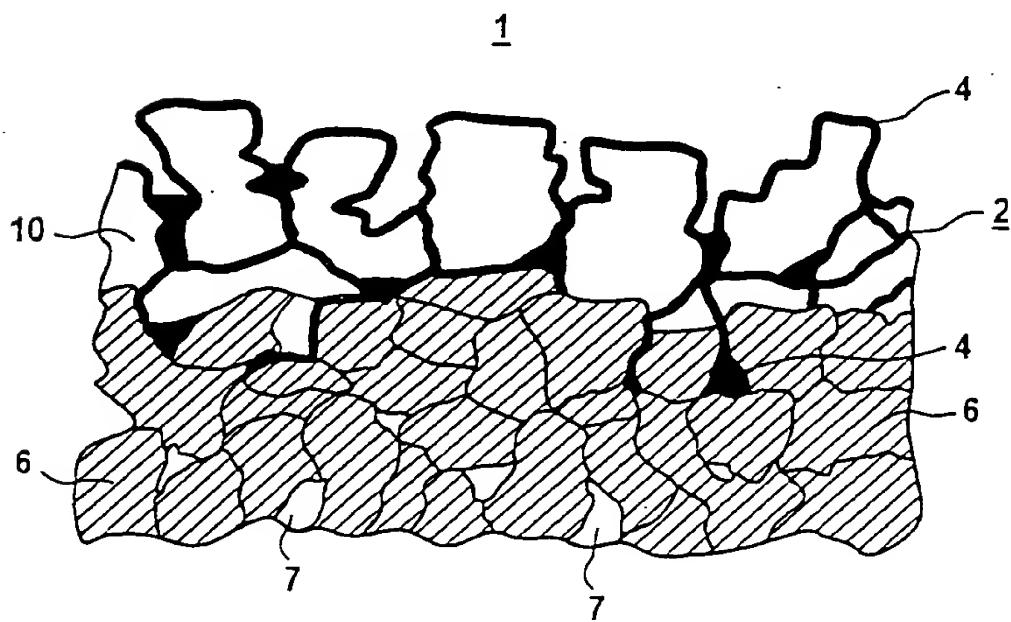


FIG 2

2/2

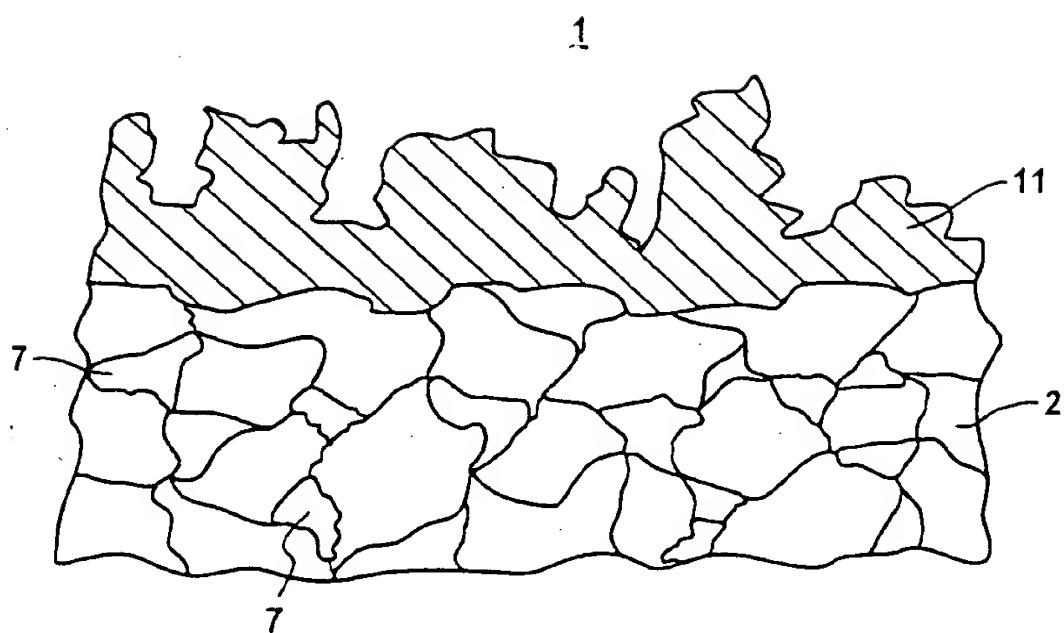


FIG 3